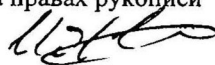


0-788298

На правах рукописи



ИБРАГИМОВ Руслан Абдирашитович

**ТЯЖЕЛЫЕ БЕТОНЫ С КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКОЙ
НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ ПОЛИКАРБОКСИЛАТОВ**

05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Казань – 2011

Работа выполнена на кафедре технологии, организации и механизации строительства ФГОУ ВПО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет».

Научный руководитель	доктор технических наук, профессор Изотов Владимир Сергеевич
Официальные оппоненты	доктор технических наук, профессор Недосеко Игорь Вадимович кандидат технических наук, доцент Смирнов Денис Сергеевич
Ведущая организация	ГОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет», г. Саратов

Защита состоится « 23 » июня 2011 года в 13:00 на заседании диссертационного совета Д 212.077.01 при Казанском государственном архитектурно – строительном университете по адресу: 420043, г. Казань, ул. Зеленая, 1, КазГАСУ, ауд. 3-203 (зал заседаний Ученого совета)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного архитектурно-строительного университета.

Автореферат разослан «20» мая 2011 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000677835

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.т.н., профессор

Л.А. Абдрахманова

Актуальность работы

Повышение эффективности и качества бетона и железобетона является весьма актуальной проблемой, которая не может быть успешно решена без использования в технологии бетона химических добавок, среди которых в настоящее время на первое место выходят комплексные добавки, обладающие специфическим воздействием на структуру и свойства бетонов.

В России бетоны высокой прочности и долговечности недостаточно востребованы, но развитие рыночной экономики начинает изменять сложившуюся тенденцию на диаметрально противоположную. Основным акцентом в развитии бетоноведения становится не экономия какого-либо материала, например цемента, а получение высококачественных бетонов, в том числе с высокой ранней и нормативной прочностью, с высокой долговечностью. Для решения этой проблемы большое внимание отдается разработке комплексных добавок, позволяющих одновременно целенаправленно регулировать сразу несколько свойств цементных бетонов.

В последнее время широкое распространение находят комплексные добавки на основе эфиров поликарбоксилатов. Применение данных комплексных добавок, основным компонентом которых являются высокоэффективные гиперпластификаторы на поликарбоксилатной основе, позволяет получить высокопрочные и высококачественные бетоны с низким водоцементным отношением и величиной капиллярной пористости. Однако недостаточно исследованными являются вопросы, связанные с влиянием комплексных добавок на основе поликарбоксилатов на особенности структурообразования и процессы гидратации цементных систем и их влияние на долговечность цементных бетонов. В связи с этим получение комплексных добавок на основе эфиров поликарбоксилатов и исследование особенностей их влияния на структурообразование цементных композиций является актуальным и перспективным направлением разработки эффективных технологий модифицированных бетонов, характеризующихся высокими эксплуатационными свойствами и долговечностью.

Цель исследования

Получить бетоны высокой прочности, плотности и морозостойкости, отличающиеся высокими темпами набора прочности в ранние сроки твердения за счет модификации их структуры новой комплексной добавкой на основе эфиров поликарбоксилатов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) получить комплексную добавку на основе гиперпластификатора, ускорителя твердения и гидрофобизатора и оптимизировать ее состав;
- 2) изучить физико-химические процессы, протекающие при гидратации и твердении цементного камня с комплексной добавкой;
- 3) определить влияние комплексной добавки на структурообразование и формирование гидратных фаз в зависимости от условий твердения;
- 4) определить влияние комплексной добавки на физико-механические свойства и кинетику набора прочности тяжелого бетона;
- 5) выявить особенности применения новой комплексной добавки в технологии сборного и монолитного бетона и железобетона.

Теоретическая и методологическая база исследования

Теоретическую и информационную базу исследования составляют труды отечественных и зарубежных ученых в области модифицированных высококачественных бетонов. Планирование и получение результатов опирается на действующие законодательные и нормативные акты и национальные стандарты.

Научная новизна

1. Впервые установлены закономерности формирования физико-механических свойств и долговечности тяжелого бетона, модифицированного новой комплексной добавкой на основе эфиров поликарбоксилатов, сульфата натрия и полифенилэтоксисилоксана. Повышение прочности, морозостойкости и водонепроницаемости обусловлено оптимальной микроструктурой бетона, характеризующейся снижением капиллярной пористости с 9,8 до 2,2 и увеличением доли закрытых пор на 5-10 %.

2. Получены математические зависимости влияния состава и дозировки комплексной добавки на физико-механические свойства тяжелого бетона класса В35-В40, на основе которых оптимизирован состав комплексной добавки и выявлена роль ее компонентов в повышении прочности, морозостойкости и водонепроницаемости тяжелого бетона.

3. Установлены закономерности влияния комплексной добавки на процессы гидратации портландцемента и структурообразование цементного камня при различных условиях твердения: пропаривание, нормальное твердение, автоклавная обработка. Добавка способствует формированию мелкопористой и мелкокристаллической структуры цементного камня, образованию низкоосновных гидросиликатов кальция, повышению степени гидратации цемента до 29 % и увеличению удельной поверхности гидратных новообразований до 22 %.

Практическая значимость работы

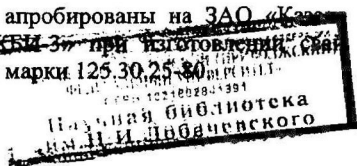
Впервые разработана новая комплексная добавка, позволяющая получить бетоны с высокими темпами твердения и эксплуатационными характеристиками. Применение комплексной добавки позволяет:

- 1) получать бетоны с высокой ранней прочностью (в 2.2 раза выше, чем бетон без добавки), что исключительно важно для монолитного строительства;
- 2) снизить расход цемента в равнопрочном бетоне до 30%;
- 3) получить высокопрочные бетоны (В75-80) с высокой морозостойкостью (F600-800) и водонепроницаемостью (W16-20);
- 4) получить железобетонные конструкции без термовлажностной обработки, что позволяет снизить энергозатраты в 2-2.5 раза.

Экономическая эффективность при применении комплексной добавки состоит в снижении себестоимости 1 м³ бетона на 8-20 %. Техническая новизна решений, представленных в диссертации подтверждена положительным решением по заявкам № 2009143695/03(062157) от 25.11.2009, № 2009146640/03(066448) от 15.12.2009, № 2010107711/03(010811) от 02.03.2010.

Внедрение результатов исследований

Результаты диссертационных исследований апробированы на ЗАО «Казанский завод ЖБК» и ОАО «Казанский завод ЖБИ-3» при изготовлении серий С100.30-6 и С100.30-12 и железобетонных ригелей марки 125.30.25.80.



Материалы диссертационной работы используются в учебном процессе при подготовке студентов специальности 270102 «Промышленное и гражданское строительство» по дисциплине «Технология строительных процессов», а также на курсах повышения квалификации инженерно-технических работников строительной отрасли Республики Татарстан.

Достоверность результатов исследования

Достоверность результатов и выводов диссертационной работы подтверждается применением стандартных методов испытаний, современных методов исследования структуры и свойств цементного камня (РФА, ДТА, микропроцессорная рН-метрия, электронно-растровая микроскопия), использованием лабораторного метрологически аттестованного испытательного оборудования и измерительных инструментов, обработкой результатов экспериментов статистическими методами, достаточным количеством проведенных опытов, обеспечивающих адекватность и воспроизводимость результатов.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на ежегодных республиканских научно-технических конференциях КазГАСУ (Казань, 2008–2011); на международной научно-технической конференции XV Академических чтений РААСН «Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии» (Казань, 2010); на восьмой международной научно-технической конференции «Материалы и технологии 21 века» (Пенза, 2010 г.); на международном семинаре-конкурсе молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей (Москва, 2010 г.); на научно-практической конференции «Наука и инновации в решении актуальных проблем города» (Казань, 2010).

Публикации

Результаты исследований, отражающие основные положения диссертационной работы, изложены в 11 научных статьях, из них 3 в рецензируемых научных журналах и изданиях по списку ВАК РФ, получено 3 положительных решения о выдаче патента на изобретение.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из 5 глав, основных выводов, 4 приложений и списка литературы, включающего 151 наименование, основная часть работы изложена на 155 страницах машинописного текста, содержащего 38 рисунков и 53 таблицы, приложения изложены на 29 страницах.

Автор благодарит всех коллег по кафедре ТОМС за доброжелательность и постоянное внимание к работе.

На защиту выносятся:

- результаты исследования влияния наиболее эффективных гиперпластификаторов, ускорителей твердения и гидрофобизаторов на свойства цементного теста и бетона;

- результаты исследований оптимизации состава комплексной добавки для получения бетонов, отличающихся высокими темпами твердения в ранние сроки, повышенной прочностью и долговечностью;
- результаты оптических, дифференциально-термических, рентгеноструктурных и инфракрасно-спектроскопических исследований структуры цементного камня в присутствии комплексной добавки;
- результаты исследования влияния комплексной добавки на долговечность цементного раствора и бетона.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна работы и ее практическая значимость.

В первой главе представлен анализ литературных данных о пластифицирующих добавках (пластификаторы, суперпластификаторы, гиперпластификаторы) и комплексных добавках на их основе для получения бетонов с высокими темпами твердения, повышенной прочностью и долговечностью.

Научные основы применения химических добавок для модификации цементных бетонов разработаны в трудах Ю.М. Баженова, В.Г. Батракова, А.И. Вовка, Л.И. Дворкина, В.С. Изотова, В.И. Калашникова, С.С. Каприелова, В.Б. Ратинова, Т.И. Розенберга, В.В. Стольников, А.В. Ушерева-Маршака, В.Р. Фаликмана, Д. Джеффри, Л. Коупленда, В.С. Рамачандрана, Дж. Ронсеро и др.

Из индивидуальных химических добавок к бетонам, нашедших наиболее широкое применение, на первом месте стоят пластифицирующие добавки. Однако основным недостатком данных добавок является замедление гидратации цемента на ранних стадиях твердения, что является препятствием для получения высококачественных цементных бетонов. Устранить отрицательные свойства индивидуальных добавок и максимально использовать их положительные свойства возможно при применении комплексных добавок. Рационально сочетая типы и количественные соотношения добавок в составе комплексных, возможно целенаправленно регулировать структуру и физико-механические свойства цементного камня и бетона.

В настоящее время сложились и успешно развиваются четыре основных направления модификации бетона комплексными добавками: применение ПАВ и электролитов; применение ПАВ и добавок микро- или газообразующего действия; применение ПАВ, кремнийорганических олигомеров и ускорителей твердения; применение комплексных электролитов. Для существенного повышения долговечности, физико-механических свойств и темпа набора прочности тяжелого бетона наиболее целесообразно применять кремнийорганические олигомеры, ускорители твердения и ПАВ. Например, применение комплексных добавок на основе нафталинформальдегидных суперпластификаторов, ускорителей твердения и гидрофобизаторов способствует существенному повышению плотности, прочности, морозостойкости и водонепроницаемости цементных композиций.

Применение гиперпластификаторов в технологии бетона позволяет снизить водопотребность бетонной смеси равной удобоукладываемости на 35-40 %, снизить пористость и повысить прочность бетона. Для уплотнения структуры цементного камня, увеличения количества продуктов гидратации, особенно низкоосновных гидросиликатов кальция и повышения прочности кристаллического сростка находят применение добавки ускорители твердения. Применение гидрофобизато-

ров с эффектом пластификации и снижения водопотребности бетонной смеси существенно повышает стойкость и долговечность тяжелого бетона. Следовательно, применение комплексных добавок на основе эффективных гиперпластификаторов, ускорителей твердения и гидрофобизаторов позволит целенаправленно изменить структуру бетона и соответственно значительно повысить комплекс физико-механических свойств и долговечность модифицированных бетонов.

Однако, анализ существующих исследований влияния добавок гиперпластификаторов в составе комплексных добавок, а именно с ускорителями твердения и гидрофобизаторами показал, что недостаточно изучено влияние данных добавок в составе комплексных на процессы гидратации и структурообразования цементных систем. Исходя из этого, особый практический интерес представляют комплексные добавки на основе поликарбоксилатных гиперпластификаторов для повышения физико-механических свойств и долговечности тяжелого бетона, а также изучение процессов гидратации, твердения и структурообразования цементных систем на их основе.

Во второй главе приведены характеристики применяемых материалов, описание инструментальной базы и методов исследования.

При проведении экспериментальных исследований в качестве основных исходных компонентов для получения образцов использовались:

- портландцемент марки ПЦ500Д0 и ПЦ400Д20 производства ОАО «Вольскцемент», и портландцемент марки ПЦ400Д20 производства «Ульяновскцемент»;
- в качестве мелкого заполнителя – песок Камско-Устьинского месторождения удовлетворяющий требованиям ГОСТ 8736-93;
- в качестве крупного заполнителя – щебень из гравия Камско-Устьинского месторождения удовлетворяющий требованиям ГОСТ 8269.0-97;
- гиперпластификаторы отечественных и зарубежных производителей (ООО «Сервис-Групп», ООО «Бийскхимстройматериалы», компании «Sika», компании «Schomburg»);
- ускорители твердения: сульфат натрия, сульфат алюминия, нитрат кальция, Sika® Rapid 2, Мобет марки 3 эконом, Мобет марки 1;
- гидрофобизаторы: ФЭС-50, ГКЖ-11К (ОАО «Химпром»).

При исследовании структуры и свойств цементных композиций применяли стандартные методы испытаний, изложенные в соответствующих ГОСТ, а также современные методы физико-химического анализа: калориметрический, комплексный термический и рентгенофазовый, а также электронную растровую микроскопию и инфракрасную спектроскопию.

Морозостойкость тяжелого бетона с добавками определяли по ГОСТ 10060.3-95 на приборе «Бетон-Фрост», удовлетворяющего требованиям ТУ 4215-011-7453096769-06. Контракцию цементного теста определяли по методикам измерения МИ 2486-98 и МИ 2487-98 при помощи контракциометрического тестера активности цемента «Цемент-прогноз».

Для оптимизации состава комплексной добавки использовали математическое планирование эксперимента. Адекватность полученных математических моделей оценивали с помощью критерия Фишера.

В третьей главе проведен выбор компонентов для получения комплексной добавки, введение которой в состав бетонной смеси позволяет повысить прочность и долговечность бетона, а также проведена оптимизация состава комплексной добавки путем реализации трехфакторного эксперимента.

Применение гиперпластификатора в качестве компонента к комплексной добавки позволит существенно снизить водоцементное отношение бетонной смеси, повысить плотность и прочность модифицированного бетона. В связи с этим, исследовались добавки гиперпластификаторов при оптимальных дозировках на реологические свойства цементного теста, физико-механические свойства раствора и бетона. Результаты экспериментов приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Влияние оптимальных дозировок гиперпластификаторов на физико-механические свойства тяжелого бетона

№ п/п	Содержание добавок, %						Ср. пл-ть бет. смеси, кг/м³	Прочность при сжатии (МПа) бетона в возрасте, сут:			
	Одолит- Т	Sika 20NE	Sika 5Neu	Одо- лит-К	SP 10	Мо- бет-2		1	3	7	28
1	-	-	-	-	-	-	2370	<u>7.52*</u> 6.65	<u>18.05*</u> 18.50	<u>29.38*</u> 24.70	<u>36.8*</u> 33.45
2	1.3	-	-	-	-	-	2475	<u>10.83</u> 9.64	<u>25.27</u> 26.09	<u>40.25</u> 35.3	<u>48.57</u> 44.86
3	-	1	-	-	-	-	2475	<u>10.9</u> 9.64	<u>25.7</u> 26.09	<u>41.1</u> 34.83	<u>50.2</u> 46.7
4	-	-	1	-	-	-	2475	<u>11.1</u> 9.9	<u>26.0</u> 26.45	<u>41.7</u> 35.32	<u>50.9</u> 46.83
5	-	-	-	1	-	-	2475	<u>12.44</u> 11.04	<u>28.25</u> 28.67	<u>44.51</u> 37.8	<u>54.93</u> 51.4
6	-	-	-	-	1	-	2475	<u>12.09</u> 10.7	<u>28.08</u> 28.36	<u>42.16</u> 35.57	<u>52.3</u> 47.59
7	-	-	-	-	-	1.2	2475	<u>12.41</u> 10.78	<u>28.16</u> 28.45	<u>44.36</u> 36.6	<u>54.8</u> 50.3

Примечание*: над чертой приведены показатели бетона на портландцементе Вольского завода; под чертой – портландцементе Ульяновского завода.

Проведены исследования влияния гиперпластификаторов на марочную прочность бетона, изготовленного при различной удобоукладываемости бетонной смеси и разных расходах портландцемента. Оказалось, что все изучаемые добавки повышают марочную прочность бетона в среднем на 30 - 40 % в зависимости от исходной подвижности, однако, наилучшие показатели достигаются при введении добавок Одолит-К и Мобет-2. Максимальная прочность бетона (73 МПа) наблюдается при высоких расходах цемента (600 кг/м³) и низкой удобоукладываемости (осадка конуса П1) в составах с добавкой Одолит-К и Мобет-2. Исходя из стоимостных показателей добавок, а также с учетом их эффективности на реологические и прочностные показатели тяжелого бетона для дальнейших исследований и получения комплексной добавки выбран гиперпластификатор Одолит-К.

Выбор ускорителя твердения в составе комплексной добавки обуславливался наибольшей скоростью набора прочности тяжелого бетона при оптимальном введении в бетонную смесь. Изучалось влияние добавок (сульфат натрия, сульфат алюминия, нитрат кальция, Sika® Rapid 2, Мобет марки 3 эконом, Мобет марки 1) на физико-механические свойства тяжелого бетона нормального твердения в возрасте 1, 3, 7 и 28 суток. По результатам проведенных исследований было установлено, что наилучшим влиянием на кинетику набора прочности тяжелого бетона при принятых в исследовании видах цемента обладает добавка сульфат натрия в дози-

ровке 1,5-2 % от массы цемента. К тому же, при анализе литературы установлено, что с повышением щелочности жидкой фазы в пластифицированных цементных системах, более эффективной становится добавка сульфат натрия. Поэтому данная добавка использована в качестве второго компонента для комплексной добавки.

Для выбора кремнийорганического компонента в составе комплексной добавки в работе рассмотрены водорастворимые и водонерастворимые кремнийорганические соединения. Из большого числа добавок этих видов определены эффективные представители: ФЭС-50 и ГКЖ-11. Изучалось влияние этих добавок на нормальную густоту и сроки схватывания, кинетику тепловыделения и контракцию цементного теста, морозостойкость и водонепроницаемость, водопоглощение при капиллярном подсосе модифицированного бетона. Добавки замедляют начало и конец схватывания, особенно добавка ГКЖ-11К. Исследуемые добавки замедляют гидратацию портландцемента (рис. 1). Кроме того, с увеличением дозировки данный эффект увеличивается. Достижение максимума температуры с добавками наступает на 12-19 часов позднее, чем в составе без добавок, при этом наибольшее замедление гидратации наблюдается в составах, модифицированных

добавкой ГКЖ-11К, при дозировках 0.1-0.15% от массы цемента.

Исследуемые добавки повышают морозостойкость и водонепроницаемость тяжелого бетона. Добавка ФЭС-50, введенная в количестве 0.1-0.15 %, повышает водонепроницаемость на 3 степени, морозостойкость – на 200 циклов. Добавка ГКЖ-11К водонепроницаемость бетона повышает на 2 степени, а морозостойкость на 200 циклов.

Установлено, что наименьшее водопоглощение наблюдается в составе, модифицированном добавкой ФЭС-50 при дозировке 0.1-0.15 % от

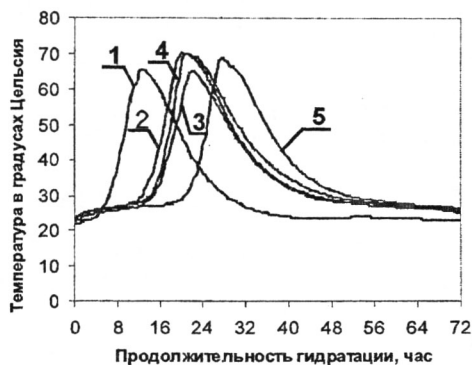


Рис. 1 – Тепловыделение при гидратации портландцемента Вольского завода: 1 – без добавки; 2 – ФЭС-50 (0.1 %); 3 – ФЭС-50 (0.15 %); 4 – ГКЖ-11К (0.1 %); 5 – ГКЖ-11К (0.15 %)

массы цемента (в возрасте 3 суток водопоглощение уменьшается на 38-41 %, по сравнению с контрольным).

Для дальнейших исследований в качестве компонента к комплексной добавке принята добавка ФЭС-50.

На основе проведенных исследований и анализа отечественных и зарубежных модификаторов получены четыре новых комплексных добавок для бетонной смеси.

Первая из них получена на основе гиперпластификатора Мобет-2 и ускорителя твердения Мобет-3, при следующем соотношении компонентов, мас. %: гиперпластификатор Мобет-2 – 33-40, ускоритель твердения Мобет-3 – 60-67. Данная добавка позволяет ускорить набор прочности тяжелого бетона и повысить его долговечность. Морозостойкость и водонепроницаемость тяжелого бетона с данной комплексной добавкой повышается на 375-425 циклов и на 5-6 ступеней соответ-

венно (решение о выдаче патента на изобретение по № 2009143695/03(062157) от 25.11.2009).

Вторая комплексная добавка содержит, мас. %: гиперпластификатор Мобет-2 – 30-38, ускоритель твердения Rapid – 62-70 и предназначена для повышения темпа роста прочности бетонов в ранние сроки твердения при сохранении их высокой конечной прочности. Отличительной особенностью этой добавки является значительное ускорение набора прочности бетона в первые сутки твердения (на 89-95 %) по сравнению с контрольным составом (решение о выдаче патента на изобретение по заявке № 2009146640/03(066448) от 15.12.2009).

Третья комплексная добавка для бетонной смеси содержит, мас. %: карбоксилатный полиэфир (Одолит-К) – 30-38, ускоритель твердения – (СН) 62-70. Данная добавка позволяет повысить морозостойкость на 300-520 циклов, а водонепроницаемость на 5-6 ступеней (решение о выдаче патента на изобретение № 2010107711/03(010811) от 02.03.2010).

Четвертая комплексная добавка для бетонов повышенной прочности и долговечности содержит, мас. %: карбоксилатный полиэфир (Одолит-К) – 30-35, ускоритель твердения (СН) – 61-68, полифенилэтоксисилоксан (ФЭС-50) – 2-4, и является наиболее эффективной. Данная добавка повышает морозостойкость бетона до марки W20 (заявка на изобретение № 2009146640/03(066448) от 15.12.2009).

Данные о влиянии полученных комплексных добавок на физико-механические свойства бетона и их сравнительная оценка приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Сравнительная оценка полученных комплексных добавок

№ комплексной добавки	Прочность при сжатии (МПа) бетона в возрасте, сут:				Морозостойкость, марка	Водонепроницаемость, марка
	1	3	7	28		
1	14.06*	31.77*	46.12*	51.5*	500	W16
	187%	176%	157%	140%		
2	14.66	33.03	47.6	52.6	400	W16
	195%	183%	162%	143%		
3	17.52	39.16	52.29	59.24	500	W16
	233%	217%	178%	161%		
4	16.69	38.26	50.53	59.67	800	W20
	223%	212%	173%	162%		

Примечание*: над чертой приведено среднее значение показателя; под чертой – относительное значение показателя в % от контрольного.

Таким образом, из табл. 2 видно, что наиболее эффективной является четвертая комплексная добавка. Дальнейшие исследования проведены с данной комплексной добавкой.

Оптимизация состава наиболее эффективной комплексной добавки проводилась путем реализации трехфакторного плана второго порядка. В качестве исходных независимых переменных определены такие факторы, как содержание: гиперпластификатора ($X_1=0,8-1,2$); ускорителя твердения ($X_2=1-2$); гидрофобизатора ($X_3=0,05-0,15$) в % от массы цемента. В качестве отклика выбраны прочность бетона в 7 и 28 суточном возрасте (R_7 , R_{28}), морозостойкость (F) и водонепроницае-

мость (W). Графическая интерпретация результатов обработки математической модели, показывающей влияние компонентов комплексной добавки на прочность бетона в возрасте 7 суток, приведена на рис. 2.

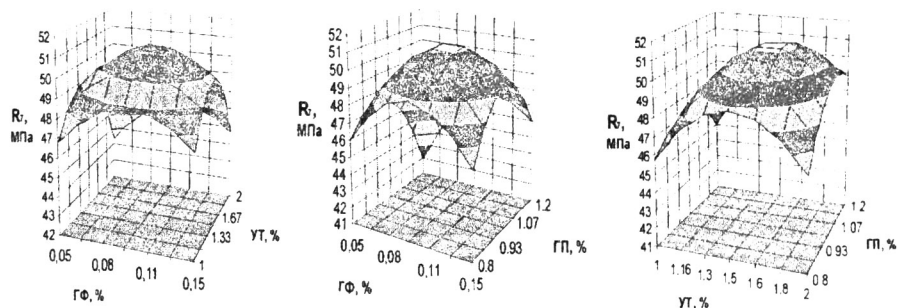


Рис. 2 – Влияние состава комплексной добавки на прочность бетона при сжатии в возрасте 7 суток: где X_1 – содержание гиперпластификатора; X_2 – содержание ускорителя твердения; X_3 – содержание гидрофобизатора; ГП – гиперпластификатор; ГФ – гидрофобизатор; УТ – ускоритель твердения

Произведена обработка результатов математического планирования, которая позволила получить следующие математические зависимости:

$$R_7 = -31,28 + 127,57X_1 + 13,18X_2 + 129,3X_3 + 8,84X_1X_2 + 101,5X_1X_3 + 7,95X_2X_3 - 72,93X_1^2 - 7,28X_2^2 - 1315,5X_3^2 \quad (1)$$

$$R_{28} = 20,65 + 67,47X_1 - 7,22X_2 + 131,43X_3 + 9,5X_1X_2 - 65,47X_1X_3 + 36,38X_2X_3 - 37X_1^2 - 2,24X_2^2 - 589,2X_3^2 \quad (2)$$

$$F = -1944 + 3971,8X_1 + 435,8X_2 + 2239,4X_3 + 119X_1X_2 + 1190,5X_1X_3 + 476,2X_2X_3 - 2015,4X_1^2 - 188X_2^2 - 18807X_3^2 \quad (3)$$

$$W = -61,1 + 108,04X_1 + 14,97X_2 + 152,9X_3 + 2,38X_1X_2 - 23,8X_1X_3 + 9,52X_2X_3 - 52,3X_1^2 - 5,7X_2^2 - 568,7X_3^2 \quad (4)$$

Как следует из уравнений регрессии (1,2) с увеличением расходов гиперпластификатора и ускорителя твердения в составе комплексной добавки наблюдается рост прочности бетона. С увеличением дозировки гидрофобизатора прочность бетона в возрасте 7 суток уменьшается, а в возрасте 28 суток остается практически неизменной. Совместное повышение дозировок гиперпластификатора и ускорителя твердения, ускорителя твердения и гидрофобизатора приводит к постепенному повышению прочности, а затем к его снижению. Понижение прочности бетона при повышении дозировок гиперпластификатора и гидрофобизатора, по-видимому, объясняется блокирующим действием на частицы портландцемента указанных добавок, что особенно заметно проявляется при их совместном введении.

Увеличение морозостойкости и водонепроницаемости, как следует из математических зависимостей (3,4), происходит при повышении дозировки гиперпластификатора, при совместном действии повышенных добавок гиперпластификатора и гидрофобизатора, а также при повышении дозировки гидрофобизатора.

На основе математического планирования эксперимента определены оптимальные дозировки компонентов комплексной добавки: гиперпластификатор – 1 %, ускоритель твердения – 1.5 %, гидрофобизатор – 0.1 % от массы цемента. Дальнейшие исследования проведены с данной комплексной добавкой.

В четвертой главе приведены результаты исследования влияния комплексной добавки на свойства цементного теста, формирование фазового состава и структуры цементного камня.

Установлено, что наибольшее снижение водопотребности цементного теста для достижения нормальной густоты наблюдается при введении комплексной добавки (на 31.5 %) на портландцементе Вольского завода ПЦ400 Д20, на портландцементе Ульяновского завода В/Ц снижается на 25 %.

Сроки схватывания цементного теста с комплексной добавкой незначительно отличаются от контрольного состава. Так, начало схватывания цементного теста наступает на 28-33 мин позднее состава без добавок, а конец схватывания – на 10-44 мин.

Выявлено, что введение в цементное тесто комплексной добавки (КД) повышает прочность цементного камня в возрасте 28 суток естественного твердения на 52, 59, 67 % на цементах Ульяновского ПЦ400 Д20, Вольского ПЦ400 Д20, Вольского ПЦ 500 Д0 заводах соответственно.

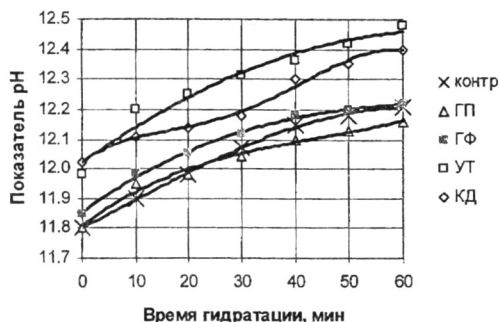


Рис. 3 – Влияние комплексной добавки и ее компонентов на изменение pH жидкой фазы цементного теста

Комплексной добавки следует считать увеличение объема продуктов гидратации, уплотняющих структуру цементного камня. В связи с этим произведена сравнительная оценка степени гидратации цемента по результатам РФА в зависимости от различных условий твердения: естественное твердение, термовлажностная обработка, автоклавная обработка (табл. 3).

Результаты эксперимента показали, что степень гидратации цемента и удельная поверхность гидратных новообразований с комплексной добавкой при автоклавной обработке увеличивается на 29 и 22 %, при термовлажностной обработке –

Определение pH цементного теста (1:10) выявило, что комплексная добавка и ее компоненты, за исключением гиперпластификатора, повышают pH жидкой фазы, особенно интенсивно в течение первых 10-20 минут с момента затворения, что связано с ускорением гидратации силикатной фазы цемента (рис. 3).

Одной из возможных причин повышения прочности цементного камня, раствора и бетона при введении ком-

на 24 и 17 %, при естественном твердении на 25 и 20 % соответственно, по сравнению с составом без добавки, твердевшим в нормальных условиях.

Таблица 3 – Влияние режимов твердения на степень гидратации цемента и удельную поверхность гидратных новообразований

№ п/п	Составы	СГ, усл. ед	Удельная поверхность, м ² /г
1	Портландцемент с комплексной добавкой, подвергнутый автоклавной обработке	0.81	421
2	Портландцемент с комплексной добавкой, подвергнутый тепловлажностной обработке	0.67	343
3	Портландцемент без добавки, подвергнутый тепловлажностной обработке	0.54	293
4	Портландцемент без добавки, подвергнутый автоклавной обработке	0.63	344
5	Портландцемент с комплексной добавкой, твердевший в естественных условиях	0.74	373
6	Портландцемент без добавки, твердевший в естественных условиях	0.59	311

Выявлено влияние комплексной добавки и ее компонентов на контракцию и тепловыделение цементного теста (рис. 4). Установлено, что комплексная добавка ускоряет гидратацию цемента, что подтверждается более значительным тепловыделением и увеличением контракции цементного теста. Вместе с тем, компоненты комплексной добавки по-разному влияют на контракцию и тепловыделение цементного теста. Наибольшее замедление указанных процессов наблюдается в составе с гидрофобизатором. Состав с комплексной добавкой достигает температурного максимума на 5,5 часов быстрее состава без добавки.

Увеличение температурного максимума с комплексной добавкой говорит о более полной степени гидратации портландцемента, чем состава без добавки. Особенно заметно в присутствии комплексной добавки ускоряется гидратация в первые 14-16 часов. Контракция цементного теста с комплексной добавкой выше состава без добавки, и немного ниже состава с добавкой сульфата натрия. Однако, в первые трое часов твердения наблюдается наиболее высокая контракция в составе с комплексной добавкой, что также свидетельствует о большей степени гидратации цемента.

Исследование структуры цементного камня при помощи растрового электронного микроскопа показало, что на электронных микрофотографиях образцов цементного камня с комплексной добавкой наблюдается заполнение пор, как низкоосновными гидросиликатами, так и гидросульфаломинатами кальция, причем при автоклавной обработке количество низкоосновных гидросиликатов кальция становится преобладающим. Увеличение концентрации гидросульфаломината кальция и увеличение удельной поверхности гидратных фаз в общей структуре цементного камня приводит к упрочнению материала и повышению его плотности.

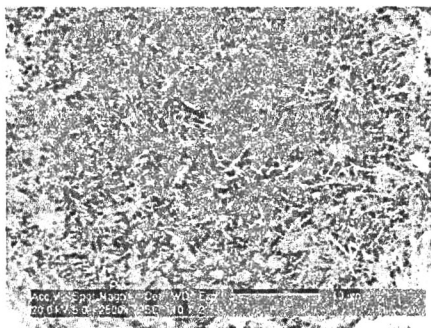
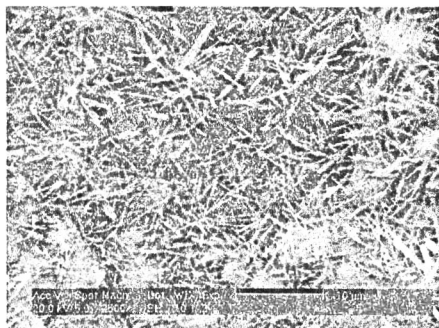


а) тепловыделение цементного теста

б) контракция цементного теста

Рис. 4 – Контракция и тепловыделение цементного теста в присутствии комплексной добавки и ее компонентов: 1 – без добавки; 2 – Одолит-К; 3 – СН; 4 – ФЭС-50; 5 – комплексная добавка

Специфической особенностью влияния комплексной добавки на микроструктуру цементного камня является тот факт, что в ее присутствии в цементном камне формируются кристаллические новообразования значительно меньшей дисперсности, чем без нее (рис. 5).



а) Скол образца цементного камня с добавкой 1,5 % сульфата натрия

б) Скол образца цементного камня с комплексной добавкой

Рис. 5 – Структура излома цементного камня нормального твердения, $\times 2500$

По результатам седиментационного анализа цементных суспензий 1:100 установлено, что скорость оседания частиц цемента в воде в присутствии компонентов комплексной добавки значительно замедляется, особенно с комплексной добавкой, что является результатом более интенсивного физико-химического диспергирования цемента, приводящего к усилению его гидратации (рис. 6).

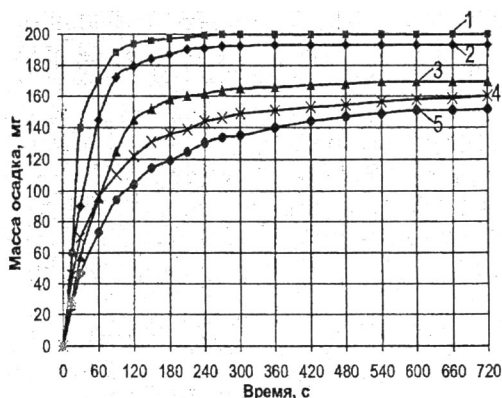


Рис. 6 — Кинетика седиментации цементной суспензии с добавками: 1 — без добавок; 2 — 0.1 % ФЭС; 3 — 2 % СН; 4 — 1 % Одолит-К; 5 — комплексная добавка

Результаты исследования фазового состава цементных композиций с комплексной добавкой при различных условиях твердения показали, что в целом наблюдается уменьшение пиков алита (1.76 Å), белита (1.489 Å), целлита (7.31 Å), гидроксида кальция (4.919, 2.629, 1.764 Å), трехкальцевого алюмината (2.627 Å), увеличение пика гидросиликата C_2SH_2 (2.185 Å), волокнистых кристаллов $CSH(C)$ (2.77 Å), низкоосновных гидросиликатов кальция (2.32, 2.74, 3.03, 8.224 Å), тоберморитоподобных гидросиликатов кальция (2.97, 5.621 Å) (рис. 7).

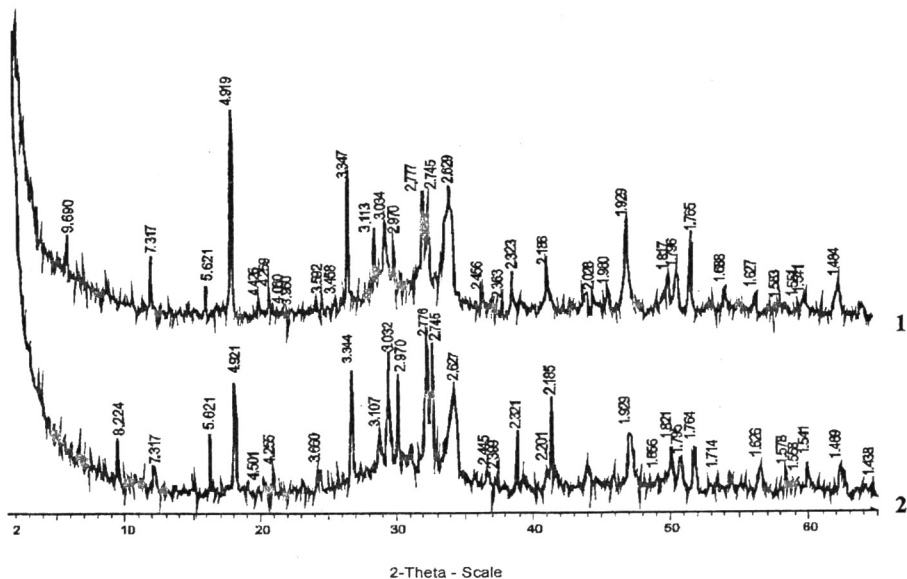


Рис. 7 — Рентгенограмма образцов цементного камня: 1 — образец без добавки; 2 — образец с комплексной добавкой

Уменьшение пика гидроксида кальция объясняется связыванием его сульфатом натрия и переходом в гидросульфалюминат. Уменьшение содержания гидроксида кальция снижает возможность образования и существование многоосновных гидроалюминатов и гидросульфалюминатов кальция. Образующиеся новообразо-

вания кольматируют поры и капилляры портландцементного камня, уплотняя и упрочняя его структуру.

Исследование образцов цементного камня с использованием дифференциально-термического анализа показал, что в образцах с комплексной добавкой происходит более глубокая гидратация силикатной фазы цемента, о чем свидетельствует увеличение эндотермического эффекта при температуре 160-170 °С. Увеличение пиков эндотермических эффектов располагается в следующей возрастающей последовательности: состав, подвергнутый тепловлажностной обработке; состав, твердевший в естественных условиях; состав, подвергнутый автоклавной обработке.

ИК-спектроскопия проб цементного камня подтверждает результаты ДТА и РФА.

В пятой главе приведены результаты влияния комплексной добавки на физико-механические свойства и долговечность цементного раствора и бетона, а также результаты производственной проверки и оценки технико-экономической эффективности применения модифицированных бетонов.

Исследовано влияние комплексной добавки и ее компонентов на прочность цементно-песчаного раствора, твердевшего в нормальных условиях. Установлено, что прирост прочности при сжатии и изгибе цементного раствора с комплексной добавкой в возрасте 28 суток составляет соответственно 150 и 192 % на портландцементе Вольского завода, 139 и 181 % на портландцементе Ульяновского завода. При этом снижение В/Ц состава с комплексной добавкой составило 29 % и 25 % на портландцементах Вольского и Ульяновского заводах соответственно.

Выявлено влияние режимов твердения цементного раствора с комплексной добавкой на прочность при изгибе и сжатии (табл. 4).

Таблица 4 – Влияние условий твердения на прочность цементного раствора с комплексной добавкой

№ п/п	Содержание комплексной добавки, %	Прочность цементно-песчаного раствора в зависимости от условий твердения, МПа					
		естественное твердение (28 сут.)		термовлажностная обработка (T=80 °C, τ=13 час.)		автоклавная обработка (P=13 Атм., T=175 °C, τ=13 час.)	
		при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии
1	-	7.05* 4.98	49.04* 34.45	4.97* 3.78	37.45* 28.25	9.22* 7.23	65.25* 47.45
2	2.6	9.91 7.21	79.33 57.66	7.46 5.88	59.85 37.45	14.44 9.88	87.35 66.35

Примечание*: над чертой приведены показатели для портландцемента Вольского завода ПЦ500Д0; под чертой – портландцемента Ульяновского завода.

Кинетика твердения бетона при естественном твердении на ранних стадиях (до 48 часов) определялась по скорости прохождения ультразвука на образцах 100х100х400 мм, а прочность бетона в суточном возрасте и в более поздние сроки – по испытанию образцов-кубов 10х10х10 см на сжатие.

Установлено, что скорость ультразвука в образцах с комплексной добавкой во все сроки твердения превышает скорость ультразвука в образцах без добавки в 1.5-

1.8 раза (рис. 8), что свидетельствует об ускорении процессов структурообразования на ранней стадии твердения бетона.

Исследовано влияние комплексной добавки на кинетику твердения тяжелого бетона с расходом цемента 300, 450 и 600 кг/м³. Введение комплексной добавки в тяжелый бетон способствует значительному росту прочности в первые сутки твердения. Так, прочность бетона нормального твердения в первые сутки увеличивается на 79-123 %, в возрасте 28 суток – на 32 - 66 % по сравнению с составом без добавки (рис. 9).

Определено влияние комплексной добавки и ее компонентов на морозостойкость и водонепроницаемость тяжелого бетона. Установлено, что количественное значение повышения марки по морозостойкости и водонепроницаемости зависит от расхода цемента. Так, при расходе цемента 300 кг/м³ морозостойкость и водонепроницаемость бетона с комплексной добавкой увеличивается на 300 циклов (с F150 до F400) и 4 степени (с W2 до W10), при расходе цемента 450 кг/м³ – на 350 циклов (с F150 до F500) и 5 ступеней (с W4 до W14), при расходе цемента 600 кг/м³ – на 600 циклов (с F200 до F800) и 7 ступеней (с W6 до W20) соответственно.

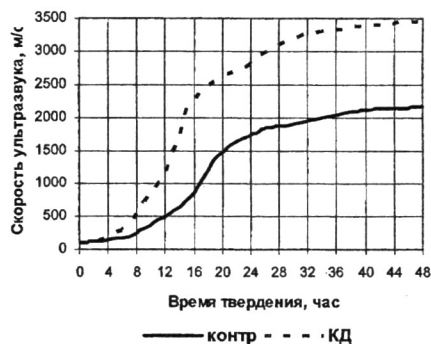


Рис. 8 – Зависимость времени прохождения ультразвука от продолжительности твердения



Рис. 9 – Кинетика твердения тяжелого бетона с комплексной добавкой в зависимости от расхода портландцемента на 1 м³ бетонной смеси: 1 – 300 кг; 2 – 400 кг; 3 – 600 кг

Введение комплексной добавки приводит к снижению общей пористости на 40-45 % по сравнению с составом без добавки (рис. 10). Одновременно доля капиллярных пор уменьшается до 40 % при расходе цемента 600 кг/м³, до 34 % при расходе цемента 450 кг/м³, до 28 % при расходе цемента 300 кг/м³, в то время как доля капиллярных пор в бетоне без добавок составляет в среднем 45 % от общей пористости. Растет доля объема условно-закрытых пор в бетоне с комплексной добавкой на 5 % при расходе цемента 300 кг/м³, на 8 % при расходе цемента 450 кг/м³, на 10 % при расходе цемента 600 кг/м³, что благоприятно отражается на таких показателях как водонепроницаемость и морозостойкость. Средний размер пор в бетоне (λ) с комплексной добавкой уменьшается на 40-45%, с 50.8 до 26.3

Одним из показателей морозостойкости является величина капиллярного подсоса (ГОСТ 31356-2007). Выявлено, что водопоглощение по массе цементного раствора при капиллярном подсосе с комплексной добавкой и ее компонентами

уменьшается, при этом наименьшее значение водопоглощения достигается в составе с комплексной добавкой (на 60 % меньше, чем в составе без добавок).

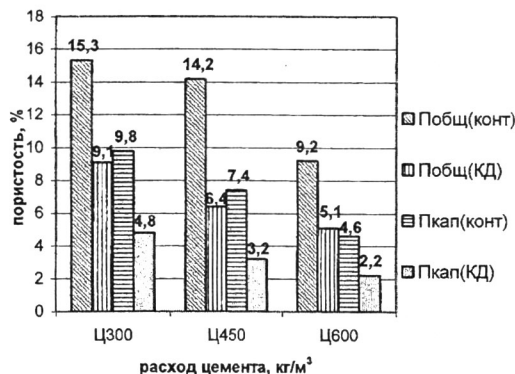


Рис. 10 – Показатели общей и капиллярной пористости бетона с комплексной добавкой

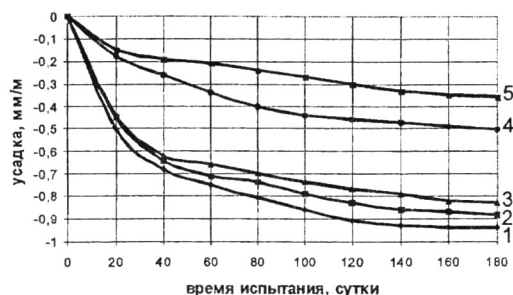


Рис. 11 – Усадка цементно-песчаного раствора: 1 – без добавки; 2 – содержание СН – 1,5 %; 3 – содержание ФЭС-50 – 0,1 %; 4 – содержание Одолит-К – 1 %; 5 – содержание комплексной добавки – 2,6 %

деформации цементного раствора с комплексной добавкой в 2,2 раза ниже состава без добавки, что также подтверждает более низкую пористость образцов с комплексной добавкой по сравнению с составом без добавки.

Высокие физико-механические показатели тяжелого бетона, модифицированного комплексной добавкой, послужили идеей создания высокопрочного бетона. Установлено, что применение комплексной добавки в бетонах класса В45 позволяет снизить водопотребность бетонной смеси на 33 %, в результате повышается плотность бетона, что приводит к повышению его прочности во все сроки твердения на 59-71 % по сравнению с составом без добавки и позволяет получить бетоны с прочностью до 100 МПа. Выявлено, что в бетонах нормально-влажного твердения класса В25 с целью получения равнопрочного бетона, введение комплексной

Влияние оптимального содержания исследуемых добавок на кинетику усадочных деформаций цементного раствора состава 1:3 приведено на рис. 11, из которого следует, что введение в раствор комплексной добавки и добавки Одолит-К снижают усадку раствора в возрасте 180 суток в 2,5 и 1,8 раза соответственно. При этом следует отметить, что усадка образцов, модифицированных добавками СН и ФЭС-50 практически не отличается от контрольного состава и в возрасте 180 суток составляет 0,89 и 0,81 мм/м соответственно.

Установлено влияние комплексной добавки и ее компонентов на сульфатостойкость цементно-песчаного раствора состава 1:3. Наибольшее повышение сульфатостойкости наблюдается при введении комплексной добавки и повышается с 0,54 до 0,96 (на 78 % по сравнению с составом без добавки).

Одним из показателей долговечности бетона является кинетика деформаций набухания цементно-песчаного раствора 1:3 в 5 % растворе сульфата натрия. Установлено, что

добавки позволяет снизить расход цемента на 30 %.

Выявлено влияние комплексной добавки на модуль упругости, растяжение при изгибе и призмную прочность тяжелого бетона (табл. 5). Установлено, что модуль упругости тяжелого бетона с комплексной добавкой выше на 18 %, растяжение при изгибе – на 53 %, а призмная прочность – на 64 % по сравнению с составом без добавки.

Таблица 5 – физико-механические свойства тяжелого бетона с комплексной добавкой

№ п/п	Состав бетона, кг/м³				Содержание комплексной добавки, %	Ср. пл-ть бет. смеси, кг/м³	Прочность при сжатии, МПа		$E_b \times 10^{-3}$, МПа	Растяжение при изгибе, МПа	Призмная прочность, МПа
	Ц	П	Щ	В			через 1 сутки	через 28 суток			
1	450	595	1140	207	-	2430	7,52	36,8	32,1	4,84	30,1
2	450	595	1140	149	2,6	2456	15,57	59,47	37,9	7,42	49,4

Для определения технико-экономического эффекта от применения комплексной добавки на ЗАО «Казанский завод ЖБК» был разработан состав бетонной смеси БСГ В30 W14 F700 ГОСТ 7473, позволяющий отказаться от тепловлажностной обработки при достижении 80 % отпускной прочности при производстве железобетонных ригелей марки 125.30.25-80. Экономический эффект от снижения расхода цемента и отказа от тепловлажностной обработки при применении комплексной добавки составил 292 рубля на 1 м³ бетонной смеси или 525,6 рублей на 1 изделие объемом 1,8 м³. Для выпущенной опытной партии, состоящей из 84 изделий, экономический эффект составил 44150,4 руб. При этом значительно повысилась морозостойкость (с 400 до 700 циклов) и водонепроницаемость (с 0,8 до 1,4 МПа) бетона изделий.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. На основе анализа отечественной и зарубежной литературы и последующей экспериментальной проверки выбраны наиболее эффективные составляющие комплексной добавки и произведена оптимизация ее состава. Показано, что новая комплексная добавка для тяжелого бетона на основе эфиров поликарбоксилатов, сульфата натрия и полифенилэтоксисилоксана, позволяет существенно повысить физико-механические свойства и долговечность тяжелого бетона.

2. Введение комплексной добавки в состав бетона приводит к снижению водопотребности бетонной смеси на 27-30 %, повышению прочности при сжатии: через сутки нормального твердения на 79-123 %, через 28 суток – на 32-66 %.

3. Комплексная добавка позволяет повысить морозостойкость и водонепроницаемость тяжелого бетона в 4-5 раз (с F150 до F800, с W4 до W20).

4. Впервые установлены закономерности влияния новой комплексной добавки на физико-механические свойства и долговечность тяжелого бетона. Установлено, что повышение прочности, морозостойкости и водонепроницаемости тяжелого бетона при введении комплексной добавки обеспечивается за счет формирования плотной и однородной структуры бетона (общая пористость снижается с 15,3 % до 5,1 %, средний размер пор (λ) понижается с 50,8 до 26,3), характеризующейся сни-

жением капиллярной пористости с 9.8 до 2.2 % при одновременном увеличении доли закрытых пор и капилляров.

5. Модификация тяжелого бетона комплексной добавкой приводит к повышению сульфатостойкости бетона (коэффициент сульфатостойкости увеличивается с 0.54 до 0.96), которая обеспечивается за счет повышения плотности цементного камня, увеличения степени гидратации цемента, снижением доли свободного гидроксида кальция за счет связывания его в низкоосновные гидросиликаты кальция, кристаллизующиеся преимущественно в мелкодисперсном виде.

6. Установлено влияние условий твердения модифицированного бетона (естественное твердение, пропаривание, автоклавная обработка) на формирование микро- и макроструктуры и физико-механические свойства бетона. Показано, что наибольший прирост прочности достигается при автоклавной обработке, что связано с повышением степени гидратации цемента на 29 %, формированием микрокристаллической структуры цементного камня с повышенным содержанием низкоосновных гидросиликатов кальция, отличающихся повышенной удельной поверхностью (с 344 до 421 м²/г)

7. Получены математические зависимости влияния состава и дозировки комплексной добавки и ее компонентов на прочность, морозостойкость и водонепроницаемость тяжелого бетона.

8. Установлены рациональные области применения тяжелого бетона, модифицированного комплексной добавкой. Наиболее эффективно применение бетонов с комплексной добавкой в производстве сборного железобетона с целью снижения расхода цемента (до 30 %) и снижения продолжительности ТВО с 12 ч до 8 часов, а в некоторых случаях и полного отказа от ТВО при получении 80 % отпускной прочности через сутки нормального твердения. Экономический эффект при применении комплексной добавки от снижения расхода портландцемента в бетонах, к которым предъявляются повышенные требования по морозостойкости и водонепроницаемости, составляет 290 – 340 руб. на 1 м³.

Основные положения диссертации изложены в следующих работах:

1. Изотов В.С. Влияние добавок ускорителей твердения на свойства тяжелого бетона / В.С. Изотов, Р.А. Ибрагимов // *Строительные материалы*, 2010, №3. – С. 35-37.

2. Изотов В.С. Результаты исследования разработанной комплексной добавки на основе гиперпластификатора и ускорителя твердения / В.С. Изотов, Р.А. Ибрагимов // *Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии: Материалы межд. научно-практ. конф. XV академических чтений РААСН.* – Т.1. – Казань: КГА СУ, 2010. – С. 215-218.

3. Изотов В.С. Физико-механические свойства тяжелого бетона, модифицированного новой комплексной добавкой / В.С. Изотов, Р.А. Ибрагимов // *Прогрессивные технологии в современном машиностроении: Сб. статей VI межд. научно-тех. конф.* – Пенза: ПДЗ, 2010. – С. 33-35.

4. Изотов В.С. Бетон повышенной прочности, морозостойкости и водонепроницаемости / В.С. Изотов, Р.А. Ибрагимов // *Теория и практика. Повышение эффективности строительных материалов: материалы V Всеросс. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых.* – Пенза: ПГУАС, 2010. – С. 103-107.

5. Изотов В.С. Ресурсосбережение при производстве железобетонных изделий с добавками гиперпластификаторов / В.С. Изотов, Р.А. Ибрагимов // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в промышленности строительных материалов: сб. докладов межд. научно-практ. конф. – Ч. 1. – Белгород: БГТУ, 2010. – С. 159-161.

6. Изотов Р.А. Многофункциональная комплексная добавка в бетонную смесь / В.С. Изотов, Р.А. Ибрагимов, Р.Р. Рязанов // Инновации и актуальные проблемы техники и технологий: материалы всеросс. науч.-практ. конф. молодых ученых. – Т. 2. – Саратов: СГТУ, 2010. – С. 266-268.

7. Изотов В.С. Влияние некоторых гиперпластификаторов на основные свойства цементных композиций / В.С. Изотов, Р.А. Ибрагимов // Строительные материалы, 2010, №11. – С. 14-17.

8. Изотов В.С. Контракция и тепловыделение цементного теста с добавками гиперпластификаторов и ускорителей твердения / В.С. Изотов, Р.А. Ибрагимов // Науковий вісник будівництва. – Вип. 59. – Харків: ХДТУБА, 2010. – С. 139-143.

9. Ибрагимов Р.А. Характер гидратации портландцемента с комплексной добавкой при различных условиях твердения / Р.А. Ибрагимов, В.С. Изотов, Савицкий К.А. // Новые материалы и технологии - 2010: Сб. материалов всеросс. научно-тех. конф. – Т. 1. – М.: ИЦ МАТИ, 2010. – С. 83-84.

10. Изотов В.С. Особенности процесса гидратации цемента с комплексной добавкой / В.С. Изотов, Р.А. Ибрагимов // Известия КазГАСУ, 2010, №2(14). – С. 229-233.

11. Изотов В.С. Модификация тяжелого бетона новой комплексной добавкой / В.С. Изотов, Р.А. Ибрагимов // Сборник научных трудов сотрудников КазГАСУ, 2010. – с. 77-81.

12. Изотов В.С, Ибрагимов Р.А. Комплексная добавка для бетонной смеси. Решение о выдаче патента на изобретение по заявке № 2009143695/03(062157) от 25.11.2009.

13. Изотов В.С, Ибрагимов Р.А. Комплексная добавка для бетонной смеси. Решение о выдаче патента на изобретение по заявке № 2009146640/03(066448) от 15.12.2009.

14. Изотов В.С, Ибрагимов Р.А. Комплексная добавка для бетонной смеси. Решение о выдаче патента на изобретение по заявке № 2010107711/03(010811) от 02.03.2010.

Корректурa автора

Подписано к печати «18» 05. 2011 г. Формат 60x84/16 Печать RISO
Объем 1,0 п.л. Заказ № 266. Тираж 100 экз.

ПМО КГАСУ
420043, Казань, ул. Зеленая, 1

